# 硅酸盐无机富锌防腐涂料的研究进展

赵书华[1,2] 陈玉[1] 王树立[1,2] 饶永超[1,2] 刘飞飞[1] 陈宏[1] 史小军[3]戴家华[1]

1. 常州大学 石油工程学院，江苏 213016；

2. 常州大学江苏省油气储运技术重点实验室，江苏 213016；

3.江南石墨烯研究院 江苏 213149

**摘要：**在近几年的国内外研究基础上，对硅酸盐无机富锌涂料的防腐机理、成膜物质、锌粉及纳米添加剂四个方面的研究进展进行综述，并结合现场施工情况总结其施工特点，最后指出该涂料存在的问题及未来的发展方向。

**关键词：**涂料 硅酸盐 富锌 防腐

**中图分类号：**

# Progress In Silicate Inorganic Zinc-rich Anti-corrosive Coatings

ZHAO Shuhua*, CHEN Yu, WANG Shuli , RAO Yongchao ,SHI Xiaojun , LIU Feifei, CHEN Hong

1.School of Petroleum Engineering，Changzhou University，Changzhou 213016；

2. Jiangsu Provincial Key Laboratory of Oil and Gas Storage and Transportation Technology,Changzhou University,Changzhou 213016；

3.Jiangnan graphene Research Institute，Changzhou 213149

**Abstract:** Silicate inorganic zinc-rich coating is a kind of anti-corrosive coatings consisting of one or more silicates as film material and granular or flaky zinc as filler. Silicate inorganic zinc-rich coating as anticorrosive coating primer with excellent electrical conductivity, solvent resistance, heat resistance and corrosion resistance, especially suitable for oil and gas pipelines, high-temperature equipment, solvent tanks and the equipment for the first time priming paint. This paper based on the research at home and abroad in recent years, reviewed progress of silicate inorganic zinc-rich coating from anticorrosion mechanism 、membrane material, zinc powder and nano additives four aspects respectively and summed up its construction characteristics combined with the construction site situation. finally, points out the existing problems and future directions of the coating.

---

项目基金：江苏省产学研前瞻项目（BY2014037-33）和江南石墨烯研究院开放课题（KFKT201502）资助

作者简介：赵书华，男，1965 年生，硕士，高级实验师

通信作者：赵书华，Email：zsh@cczu.edu.cn，研究方向油气储运与管道防腐研究

**Keywords:** coating, silicate, zinc-rich, anti-corrosive.

## 1 前言

油气储运设施，如油罐、油泵、阀门、管件等均为钢质材质，受到大气、土壤、水分以及输油介质的影响，会发生不同程度的腐蚀，若不加以防护，极易发生腐蚀事故，造成经济损失甚至危害人身安全。涂敷防腐涂层是最直接最经济的防腐措施。防腐涂层主要由面漆、中间漆、底漆3部分构成。防腐底漆按基料种类分类主要包括有机涂料、无机涂料、有机-无机复合涂料。有机涂料是以树脂作为成膜物质的涂料，具有耐水性好、机械强度高、耐腐蚀性强等优点，但在固化过程中会释放大量挥发性有机物质（VOC），危害动植物生长和人类健康[1,2]。硅酸盐无机富锌涂料是以硅酸盐为成膜物质，以锌粉为主要填料，以少量有机物质为添加剂或辅助溶剂的防腐涂料，具有优良的导电性、耐溶性、耐热性和耐腐蚀性。更重要的是，该涂料VOC排放量低，符合环境友好型涂料的发展趋势，应用前景广阔。本文就硅酸盐无机富锌涂料的防腐机理及研究进展进行综述，根据现场施工情况总结其施工特点，最后提出该涂料存在的问题及今后研究的重点。

## 2 硅酸盐无机富锌涂料的防腐机理

硅酸盐无机富锌涂料优良的防腐性能主要由屏蔽效应、电化学防护、涂膜自修补、钝化作用等共同作用的效果[3,4]。

硅酸盐无机富锌涂料的物理屏蔽作用主要是两种产物共同作用的效果，一种是腐蚀分子与锌粉生成的难溶性盐，这些腐蚀产物可以填补漆膜的孔隙，防止氧气分子和水分子等腐蚀分子侵入金属表面；另一种是硅酸盐、锌粉和钢铁反应生成络合物，紧紧附着在管道表面，可以有效的隔绝腐蚀分子提高涂料的附着力。

Zn 属于活泼金属，在腐蚀环境下，Zn 易失去电子变成阳极，Fe 被迫成为阴极。阳极失去电子不断被腐蚀，而阴极得到电子被保护。富锌涂料最大的优势就是利用锌粉的阴极保护功能确保金属基体不受腐蚀。

涂膜的自修补是指涂层表面可能会存在裂纹或坑洞使金属基体暴露在空气中，硅酸盐无机富锌涂料与腐蚀环境中的 $CO_2$、湿气、硅酸盐进行反应生成碱式碳酸锌对涂层表面进行修补，填满缝隙和孔洞，在涂层表面形成一层致密的保护膜，隔绝腐蚀分子进入试件表面，保护钢铁基体。

涂料对钢材有良好的钝化作用，由于涂料成膜的过程中随着水分的蒸发，涂层的 pH 也发生变化。硅酸盐溶液呈强碱性，强碱在高温环境下，也可以起到强氧化剂的作用，使铁表面生成钝化膜。

## 3 硅酸盐无机富锌的研究进展

早在 18 世纪初，根据牺牲阳极保护阴极的原理，就利用锌块对金属设备进行保护。后来，将锌粉添加到硅酸盐涂料中，制备了最初具有阴极保护功能的无机防腐涂料[5]。现阶段

硅酸盐无机富锌涂料主要从成膜物质、锌粉改性和纳米材料添加三个方向进行改进。

### 3.1 硅酸盐无机富锌涂料在成膜物质上的研究

碱金属水溶液作为硅酸盐无机富锌涂料的成膜物质，决定着涂料品种和涂料的性能。碱金属硅酸盐溶液中，Li，Na，Ka金属离子的半径分别为6.8，9.8和 13.3nm，离子半径越小，电荷密度越高，其形成的水合离子半径越大，反应性能越大，因此$Li^+$碱金属硅酸盐溶液模数很低的情况下也可以实现自固化，且漆膜稳定性高[6]。但是硅酸锂价格高，经济效益低，限制了涂料的推广。现多使用$K_2SiO_3$和$Na_2SiO_3$溶液，可以向溶液中加入$SiO_2$，提高$SiO_2$和金属氧化物的摩尔比，使溶液中活性“-OH”基团增多，增加涂层和底材金属离子的键合作用，进而增强涂层和底材的附着力[7-9]。但是溶液模数增高，粘度升高，溶液的稳定性下降。Iler等[10]通过静电稳定作用和空间位阻效应控制溶液的稳定性，这给后来的研究者提供了重要的指导作用。

国内对硅酸盐溶液的研究主要集中在改性方面。硅酸盐作为涂料的成膜物质，其结构特性决定了漆膜呈脆性，柔韧性、耐水性差。向硅酸盐溶液中加入有机乳液，改变涂料的脆性及附着力差等缺陷。实验表明：当有机乳液含量在 10%～20%时，抗冲击性提高 30%，柔韧性提高 5 个等级，同时漆膜的附着力、紧密型、抗老化性和抗滑移性都有不同程度的提高[11-13]。

综合以上研究成果，碱金属水溶液作为成膜物质，其模数对固化时间和附着力有很大影响，具体数据见图1。当模数在5.5～6.5之间，涂料的固化时间和附着力综合指数最佳，并且成膜溶液相对稳定。另外，加入有机乳液改性后，涂层的表征性能有显著的提高，实验数据见表1 [14]。

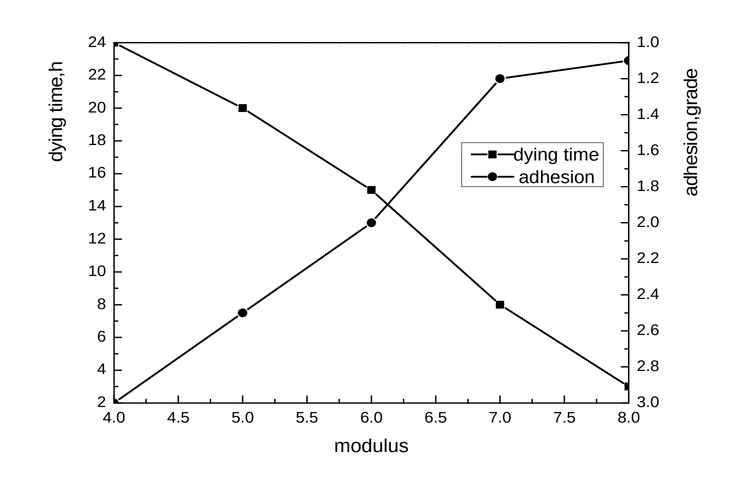



图 1 硅酸盐模数对固化时间及附着力的影响

Figure 1 Effect of silicate modulus on curing time and adhesion

表 1 硅丙乳液改性前后无机富锌涂料基本性能比较[14]

Table 1 Comparison of modified inorganic zinc rich coating performance before and after [14]

| test project | unmodified coatings | modified coatings |
|---|---|---|
| adhesion/grade | 2 | 1 ~ 2 |
| pencil hardness | 6H | >6H |
| impact strength/ ( Kg·cm ) | 30 | 40 |
| flexibility/grade | 10 | 2 |
| Salt spray resistance/h | 720 | 1000 |

**3.2 硅酸盐无机富锌涂料在填料上的研究**

3.2.1 锌粉

锌粉作为富锌涂料的主要组成部分之一，其数量、尺寸、形状对涂料的性能和防腐效果造成很大的影响。锌粉改性，主要通过改变锌粉形状及缩小锌粉尺寸两种方式。片状锌粉是面接触。电性和屏蔽性优于球状锌粉，外观上银白色的鳞片状锌粉涂层比灰褐色的球状锌粉涂层更为美观[15-17]。车铁材[18]等将锌粉的尺寸降低至3～5um，小尺寸的锌粉可以填充到漆膜孔隙中，减少成膜后锌粉堆积现象的发生，有效防止了腐蚀分子进入管道表面腐蚀管道。

综上所述，添加小尺寸、片状结构的锌粉可以有效地阻止腐蚀分子进入试件表面，提高涂层防腐蚀性能。

3.2.2 碳纳米管

碳纳米管因其力学性能优良，导电性好，被运用到防腐涂料中，改变涂料的脆性和力学性能[19]。Peng 等[20]将碳纳米管添加到导电涂料中制备具有疏水性的导电涂料，经过测试，漆膜的表面电阻为 $10^1$～$10^3\Omega$，且其导电性在低温潮湿环境下受影响很小，有望应用于海底管道。龚书生[21]将碳纳米管添加到水性无机富锌涂料中配制纳米无机涂料，纳米纤维可以填充到涂层的空隙中，屏蔽在成膜过程中，剩余在胶体 $SiO_2$ 表面的羟基，提高涂膜的疏水性，减少因气温变化而引起的热胀冷缩及涂层龟裂现象。

3.2.3 石墨烯

石墨烯是由碳原子以 sp2 杂化形成的六角型的平面薄膜，是目前发现的强度最高、硬度最强、导电导热性能最好的新型纳米材料[22-24]。此外，石墨烯具有较大的比表面积，良好的韧性、屏蔽性、抗菌性，这些特点和优势使石墨烯在防腐涂料中得到广泛的应用[25-27]。

石墨烯添加到有机涂料和抗菌性涂料中，用以提高涂料性能早有报道[28,29]。但在无机富锌涂料中的应用是近几年才开始有报道。将石墨烯添加到无机富锌涂料中，涂覆量仅有 100～150mg/$dm^2$ 的情况下，抗盐雾能力可高达 1200h，涂层附着力在不进行表面喷砂处理情况下，等级由 4 级提高到 1 级，相比于表面喷砂处理至 Sa2.5 的施工过程，简化了施工步骤节省了施工时间[30,31]。王树立等 [32] 将氧化石墨烯添加到无机防腐涂料并添加凹凸棒土作

为石墨烯和锌粉的分散剂，减少了团聚现象的发生，涂料的附着力和耐盐雾性都有大幅度提高。

综上所述，碳纳米管和石墨烯均属于纳米材料，纳米材料在涂料中的分散主要采用超声分散技术和有效的分散剂如凹凸棒土、蒙脱土等。加入纳米材料后，涂料的硬度可以达到6H，附着力达到1～2级、耐盐雾性在1000h以上。

# 4 硅酸盐无机富锌涂料工程应用

## 4.1 涂刷工艺

硅酸盐富锌涂料涂刷之前，对涂料充分搅拌，防止因沉淀造成防腐效果不理想的情况。在涂刷时，为保证锌粉与金属设备或管道之间的充分接触，对需要保护的金属进行表面喷砂处理至Sa2.5，涂刷厚度也有严格的规定，一般在125um以下，过高的厚度会导致漆膜开裂。富锌涂料本身是多孔的，需要1～2月固化期，才能使锌粉、硅酸盐和空气中的$CO_2$充分反应，反应产物可以填充孔隙，增加漆膜的致密性。否则，在多孔的底漆上涂刷面漆会导致面漆起泡脱落等现象。但一般工程使用时不会有那么长时间的固化期，这就需要特殊的封闭性好的配套面漆。目前多与环氧、丙烯酸、聚氨酯、乙烯类漆配套使用，一般不与油性漆和醇酸漆配套，也有工程上使用过度层后如胶黏剂或环氧漆再涂刷面漆。

## 4.2 应用场所

硅酸盐富锌涂料适用于新设备或首次进行防腐涂刷的管道，这样对于底材表面处理较容易达到Sa2.5。维修设备或者管道补伤大多数在户外进行，尤其是偏僻的野外施工，环境比较脏乱，空气的温度和湿度难控制，很难达到表面处理要求。溶剂罐对于有机涂层损伤很大，易造成有机涂层的溶解或者剥离，一般在溶剂储罐或者油溶性的环境中使用硅酸盐富锌涂料。锌粉是金属，耐高温性比很多有机涂层要好，而且在高温干燥的环境中不易发生化学、电化学反应，工程上在高温防腐环境下一般选用硅酸盐无机富锌涂料。

综上所述，硅酸盐无机富锌涂料在涂刷工艺和应用场合都有十分严格的条件，这对施工过程增加了难度，据统计，仅表面处理工艺花费占整个涂装成本的二分之一[3]。近几年，随着纳米材料在无机涂料中的添加，涂料防腐性能提高，表面处理要求也略有降低，现也逐渐尝试在海底管道、山体穿越等苛刻腐蚀环境中使用。

# 5 结论

（1）硅酸盐无机富锌涂料经历了热固化、后固化、自固化三个阶段，具有优异的导电性、耐候性、耐热性、耐溶剂性、耐腐蚀性，更重要的是，挥发性有机物排放量低，符合环境友好型发展的需求。

（2）硅酸盐无机富锌漆膜呈脆性，加入有机乳液进行改性后，漆膜的柔韧性虽然有所提高，但是依然不能应用于易变形和较薄底材。对成膜物质的改性方面有待进一步研究改进。

（3）碳纳米管、石墨烯等纳米材料添加到硅酸盐无机富锌涂料中，能显著改善涂层的力学性能，但多为实验室研究结果，能否高效、经济的应用于工程实践还需时间验证。其次，

纳米材料在涂料中的分散技术尚未成熟，有效的分散剂和高效的分散技术需要继续探索。

（4）硅酸盐无机富锌涂料贮存稳定性差，且锌粉密度大，在涂料中易沉降，可以在双组份无机富锌涂料方向进行深入研究，填料和基料分开贮存，避免涂料沉淀结块现象的发生。

## 参考文献


[1] 徐晶,刘国军,刘素花等. 水性防腐涂料的研究进展[J]. 现代涂料与涂装,2010,12:21

[2] Marchebois H, Joiret S, Savall C, et al. Characterization of zinc-rich powder coatings by EIS and Raman spectroscopy[J]. Surf.Coat. Technol., 2002, 157(2): 151

[3] 郭铭,张锋,张洪志等. 无机富锌涂料使用时的几个误区[J]. 现代涂料与涂装,2007,（9）:52

[ 4] Gergely A, Pfeifer É, Bertóti I, et al. Corrosion protection of cold-rolled steel by zinc-rich epoxy paint coatings loaded with nano-size alumina supported polypyrrole[J]. Corros.Sci., 2011, 53(11): 3486

[ 5]Yang Q, Yang X H, Wang P, et al. The viscosity properties of zinc-rich coatings from sodium silicate solution modified with aluminium chloride[J]. Pigm. Resin Technol., 2009, 38(3): 153-158.

[6] Greene M E, Morena R. Potassium silicate frits for coating metals[P]. US: 6423415，2002-07-23

[7] Zhang L, Ma A, Jiang J, et al. Anti-corrosion performance of waterborne Zn-rich coating with modified silicon-based vehicle and lamellar Zn (Al) pigments[J]. Prog. Nat. Sci.: Mater. Int., 2012, 22(4): 326

[ 8] Yuan M, Lu J, Kong G, et al. Effect of silicate anion distribution in sodium silicate solution on silicate conversion coatings of hot-dip galvanized steels[J]. Surf. Coat.Technol., 2011, 205(19): 4466

[ 9] John B S. Alkali -metal silicate binders and methods of manufacture[ P] . US:4162169 ,1979

[10] Iler R K. Process for preparing sols of colloidal particles of reacted amorphous silica and products thereof[P].US: 2786042,1957

[11] 王兆安, 田玉廉, 刘佰平等. 水性环氧富锌底漆的研究及评价[J]. 中国涂料,2008，(5):14

[12] 魏向阳. 新一代水性无机富锌涂料[J]．涂料工业,2007,37(5):40

[13] 周春婧. 硅酸盐水性无机富锌防腐涂料的制备及性能研究[D]. 沈阳：沈阳工业大学,2014

[14] 周磊. 硅丙乳液改性高模数硅酸钾水性无机富锌涂料的研究[D]. 长沙：湖南大学,2014

[15] Jagtap R N, Nambiar R, Hassan S Z, et al. Predictive power for life and residual life of the zinc rich primer coatings with electrical measurement[J]. Prog. Org. Coat., 2007, 58(4): 253

[16] 张留艳,江静华,马爱斌等. 硅丙乳液在鳞片状无机富锌涂料中的应用[J]. 腐蚀科学与防护技术,2010,22(2):142

[17] 刘磊,陈亮,汪在芹等. 水工金属结构水性无机富锌涂料研究进展[J]. 人民长江,2013,20:61

[18] 车轶材,肖邵博，杨焰等. 冷涂锌涂料的应用现状及发展趋势[J]. 电镀与饰,2015,22:1293

[19] 张强,黄佳琦,赵梦强等. 碳纳米管的宏量制备及产业化[J]. 中国科学化学,2013,06:641

[20] Peng M, Liao Z, Qi J, et al. Nonaligned carbon nanotubes partially embedded in polymer matrixes: a novel route to superhydrophobic conductive surfaces[J]. Langmuir , 2010, 26(16): 13572

[21] 龚书生. 一维纳米材料改性水性无机富锌涂料的研究[D]. 武汉：华中师范大学,2009

[22] Lee C, Wei X, Kysar J W, et al. Measurement of the elastic properties and intrinsic strength of monolayer graphene[J]. Science, 2008, 321: 385

[23] Balandin A A, Ghosh S, Bao W, et al. Superior thermal conductivity of single-layer graphene[J]. Nano Lett., 2008, 8(3): 902

[24] Novoselov K S, Geim A K, Morozov S V, et al. Electric field effect in atomically thin carbon films[J].Science, 2004, 306: 666

[25] Bunch J S, Verbridge S S, Alden J S, et al. Impermeable atomic membranes from graphene sheets[J]. Nano Lett., 2008, 8(8): 2458

[26] Liu S, Zeng T H, Hofmann M, et al. Antibacterial activity of graphite, graphite oxide, graphene oxide, and reduced graphene oxide: membrane and oxidative stress[J]. ACS nano, 2011, 5(9): 6971

[27] Tu Y, Lv M, Xiu P, et al. Destructive extraction of phospholipids from Escherichia coli membranes by graphene nanosheets[J]. Nat. Nanotechnol., 2013, 8(8): 594

[28] Singh B P, Jena B K, Bhattacharjee S, et al. Development of oxidation and corrosion resistance hydrophobic graphene oxide-polymer composite coating on copper[J]. Surf. Coat.Technol., 2013, 232: 475

[29] Hu W, Peng C, Luo W, et al. Graphene-based antibacterial paper[J]. Acs Nano, 2010, 4(7): 4317

[30] 唐长林, 王梁. 一种石墨烯无机涂料及其使用方法[P]. 中国: 201310131419, 2013

[31] 万春玉, 吴伟峰. 无机防腐涂料及其制备方法和使用方法[P]. 中国: 201410077551,2014

[32] 王树立, 康甜甜, 饶永超等. 一种复合型水性无机防腐涂料及制备方法[P]. 中国:104877402A,2015